

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP98/00442  
03.02.98

2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 2月 4日

REC'D 08 APR 1998

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第021444号

出 願 人  
Applicant (s):

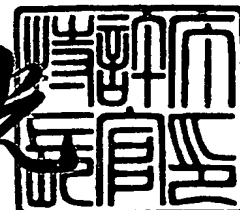
三菱化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 3月20日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平10-3019531

【書類名】 特許願

【整理番号】 970028

【提出日】 平成 9年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 佐藤 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 林 学

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 千葉 裕美

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 西岡 圭子

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 山口 祥司

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代表者】 三浦 昭  
【代理人】  
【識別番号】 100103997  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 暁司  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 035035  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9306391  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料

を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、

上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、

$4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 25$ 、且つ  $y \leq ax^b$ 、(但し  $a=52$ 、 $b=-0.6$ ) で表される領域内にある黒鉛材料を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。更に詳しくは、高容量で、初回充放電時の不可逆容量が小さく、且つ充放電電位特性も優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池の高容量化が望まれている。そのためニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。

その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレータを貫通して、正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

【0003】

この炭素材料としては、特開昭57-208079に、黒鉛材料を使用することが提案されている。特に、結晶性のよい黒鉛をリチウム二次電池用の炭素負極材料として用いると、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である $372\text{mAh/g}$ に近い容量が得られ、材料として好ましいことは知られていた。しかし、黒鉛材料は、電解液に対し活性であるため、初回の充放電時に、皮膜形成や副反応による数十 $\text{mAh/g}$ の不可逆容量を示すのが一般的であった。

## 【0004】

一方、黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、カットオフ電位の設定によっては $500\text{mAh/g}$ 程度と大きくすることも可能だが、この場合、リチウムイオン脱ドーブ時の時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスを有しているため、正極との電位差がとりにくく、結果として大容量、大電力の電池が得られないという問題があった。また、アモルファス材料も初回充放電時に大きな容量損失を招くことが問題であった。

## 【0005】

また、今後これまで正極活物質として広く用いられてきた $\text{LiCoO}_2$ に代わり、 $\text{LiNiO}_2$ が容量、価格更に原料物質の埋蔵量の面でリチウム二次電池用正極材として新たに期待されてきているが、この物質は $\text{LiCoO}_2$ よりも $\text{Li/Li}^+$ に対する電位が低く、負極との電位差が取りにくくなる。そこで $\text{LiNiO}_2$ の利点を生かすためには、 $\text{Li/Li}^+$ に対しより0Vに近い電位で高容量を発現できる負極材料が必要になってきた。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとしている課題】

本発明の目的は、充放電容量に優れ、且つ初回充放電時の不可逆容量の低い黒鉛材料を負極として用いたリチウムイオン二次電池を提供することである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題解決のため、多種多様の黒鉛材料について、鋭意検討した結果、特定の原料から粉碎や分級などの手段を経て派生する粉体の間の粒径

とBET比表面積の数値の間には一定の関係が現れることを見出した。更に、黒鉛材料の粒径とBET法比表面積を関数とした代表曲線、及びこれにBET比表面積と粒径の大きさの制限を加えた特定領域内に、前記二つのパラメーターの値が入る黒鉛材料は、実際にリチウム二次電池用の負極材料として評価した場合、その負極容量の大きさと初回の不可逆容量について特に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、粒径及びBET法比表面積で定義される特定範囲にある黒鉛材料を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関するものであり、正極と、非水電解液と、セパレーター、及びリチウムを充放電可能な炭素材料を用いた負極を備えたリチウムイオン二次電池において、上記負極は、BET法で測定された比表面積の値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、炭素材料の粉体の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) の値を $x$ とした場合、 $4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 2.5$ 、且つ $y \leq ax^b$ 、(但し $a=52$ 、 $b=-0.6$ )で表される領域内にある黒鉛材料を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池を要旨とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、発明の詳細を述べる。

「黒鉛材料」

黒鉛材料粉体の種類としては、

- (1) 高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、キッシュ黒鉛、
  - (2) 天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の $2000^\circ\text{C}$ 以上での再熱処理品、
- 更に、上記具体例(1)、(2)と同等の性能を持つ黒鉛を黒鉛化可能な有機物原料から黒鉛化を行うことで得る場合は、
- (3) 軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、或いは乾留液化油などの石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油の石油系重質油、さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフエンなどの硫黄含有環状化合物、ピフ

エニルやテルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、主鎖に窒素原子を有するポリアクリロニトリルなどの高分子、セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサイルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などから選ばれる1種以上の有機物を2500℃以上3200℃以下の焼成温度で黒鉛化したもの、

(4) 上記(3)の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、金から選ばれる少なくとも一種以上の粉体或いは薄膜などの触媒存在下で、400℃以上2000℃以下で焼成することで黒鉛化したものが選択可能である。加えて、

(5) 黒鉛粉体の粒径測定、及び比表面積測定を行い、その数値結果がある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径と比表面積から得られる数値を一定範囲に納めることができれば、その様な材料も選択可能である

【0010】

「黒鉛材料の物性」

本発明の黒鉛材料の粒径の測定には、レーザー回折法、電気抵抗式法、CCD高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できるが、該黒鉛材料の粒子の大きさとしては、その平均粒径(x)が4~40 $\mu$ m、より好ましくは7~30 $\mu$ mであるものが好ましい。

【0011】

また、BET法による比表面積(y)としては、下限が0.1m<sup>2</sup>/gであり、上限は25m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは13m<sup>2</sup>/g以下である。

更に、 $y \leq ax^b$ 、(但しa=52、b=-0.6)で表される領域内にある黒鉛材料である。

本発明における黒鉛材料では、これ以外の物性値は必ずしも必要ではないが、他の黒鉛材料の性状を規定する他の物性値を併記するとすれば、X線回折による(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.38Å以下であることが好ましい。

【0012】

次に本発明の負極の製造方法について説明する。

本発明の負極の製造方法は上記の選別された後の黒鉛粉体を負極として使用する限り、限定無く、従来公知の方法が採用可能である。例えば、負極材としての該黒鉛粉体や、正極材に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0013】

上記の目的で利用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン(炭素数2~12)共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0014】

上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等



の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。

## 【0015】

本発明に用いる黒鉛粉体と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質物に対し、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

## 【0016】

こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。作成可能な電池は筒型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

## 【0017】

電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1,3-ジオキソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものを可以用ることができる。

## 【0018】

これらの溶媒に0.5~2.0M程度の $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の電解質を溶解して電解液とする。

また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を、用いることもできる。

【0019】

正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$  等である。また、 $\text{LiMY}_2$  (Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物)、 $\text{LiM}_2\text{Y}_4$  (MはMn、YはO)、 $\text{WO}_3$  等の酸化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$  等の硫化物、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$  等のリン、硫黄化合物、 $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。

電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させる。

【0020】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

「電極材料の評価方法」

評価内容の内、粒径測定はレーザー回折式粒径評価装置により行い、自動的に算出される平均粒径を評価基準に用いた。比表面積は黒鉛サンプルを加熱乾燥し

た後、BET 1点法から求めた。

【0021】

負極充放電容量、及び電位-容量曲線測定等の電気化学的測定は以下の様に行った。

結着剤を用いペレット状に成形した上記の負極材料を、セパレーター、電解液と共に、対極をリチウム金属とした半電池とし、2016コインセル中に組み立て、充放電試験機で評価した。

【0022】

(実施例1)

まず、各種黒鉛材料の内、粒径測定において、平均粒径が $7 \sim 40 \mu\text{m}$ のものを選別した。

次に、上記粒径の範囲にあるものについて、BET比表面積測定を行い、その比表面積が $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の粒子を選択した。

【0023】

最後に、BET法で測定される比表面積の値を $y (\text{m}^2 / \text{g})$ 、炭素材料の粉体の粒径( $\mu\text{m}$ )の値を $x$ とした場合、

$y \leq a x^b$ 、但し( $a = 52$ 、 $b = -0.6$ )で表される曲線領域を含む部分以下に上記粒径と比表面積の値が入るものをリチウム二次電池用炭素負極材料として選別し、サンプル粉体とした。

【0024】

上記の選別操作により、中国産天然黒鉛粗精製品(サンプルa)、中国産天然黒鉛高純度精製品(平均粒径 $12.2 \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ :サンプルb; 平均粒径 $14.0 \mu\text{m}$ 、比表面積 $4.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ :サンプルc)、Lonza社製人造黒鉛高純度調整品(サンプルd)、キッシュ黒鉛高純度精製品(サンプルe)等が残った。

【0025】

これらの電極材料サンプル5gに、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で予備乾燥を行った。さらに圧

着させたのち、直径20mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。

【0026】

得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。

【0027】

基準充放電試験は、電流密度 $0.16\text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が0Vになるまでドーブを行い、電流密度 $0.33\text{ mA/cm}^2$ で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドーブを行った

容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、その初回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量を平均して評価した。

その初回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量及びこれらの値の差である不可逆容量を、平均粒径、BET1点法から求められた比表面積ともに表1に示す。

【0028】

(比較例1)

実施例1と同様に測定した黒鉛粉末の平均粒径は、上記実施例1の範囲内にあるものの、実施例1と同様に測定したBET1点法から求められた比表面積は、上記実施例1の範囲に無い黒鉛粉末を電極材料として用いた他は、実施例1と同様の操作を行った(サンプルf)。

その初回サイクルのドーブ容量、脱ドーブ容量及びこれらの値の差である不可逆容量を、平均粒径、BET一点法から求められた比表面積ともに表1に示す。

【0029】

【表 1】

表 1

	初回ドープ 容量 (mAh/g)	初回脱ドープ 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	B E T 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
実施例 1					
サンプル a	360	320	40	17.0	6.1
サンプル b	399	355	44	12.2	7.5
サンプル c	383	350	33	14.0	4.9
サンプル d	344	314	30	24.0	5.0
サンプル e	359	324	35	14.2	4.9
比較例 1 サンプル f	395	289	106	10.7	26.7

【0030】

## 【発明の効果】

本発明に係わるリチウムイオン二次電池の負極は、以下の優れた点を有することが明らかになった。

(1) 黒鉛のリチウムイオン吸蔵の理論容量 ( $372 \text{ mAh/g}$ ) に近い負極容量を発現できる。

(2)  $\text{Li/Li}^+$  に対し  $+0.5 \text{ V}$  以下で平坦な電位特性を示す。

(3) 初回充放電時の不可逆容量が小さい。

即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、黒鉛の理論容量に近い容量を発現しながら、その電位は、 $\text{Li/Li}^+$  に対し  $0.5 \text{ V}$  以下のリチウムドープ、脱ドープ電位を与え、初回充放電時の不可逆容量が小さいものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、初回充放電時の不可逆容量が小さく、充放電電位特性の優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 負極が、BET法による比表面積値を $y$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、粉体粒径の値を $x$  ( $\mu\text{m}$ )としたとき、 $4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 25$ 、且つ $y \leq ax^b$  (但し $a=52$ 、 $b=-0.6$ )で表される領域内にある黒鉛材料を用いるリチウムイオン二次電池。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100103997

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株式会社内

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社